

Cellulose Extraction from Corn Husk and Its Modification with Metal-Organic Framework: Applied in the Removal of Pharmaceutical Pollutants

Alireza Hazrati, Mehdi Barzegarzadeh, Mohammad Sadegh Amini-Fazl*

Advanced Polymer Material Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Postal Code: 5166616471, Tabriz, Iran

Received: 5 June 2024, accepted: 22 September 2024

ABSTRACT

Hypothesis: Today, the widespread use of drugs in health care has led to their significant flow into aquatic environments, which has negative effects on the health of the environment. One of the methods used to remove drugs from water is the chemical adsorption method, which is suggested as an efficient method for removing drugs from water due to its simple operation and cost-effectiveness.

Methods: Cellulose was extracted from corn husk and it was magnetized using iron oxide nanoparticles by co-precipitation method. In order to increase its specific surface area and adsorption efficiency, cellulose was modified with aluminum metal-organic framework (Cellulose@Fe₃O₄/Al-MOF). Magnetic cellulose adsorbent modified with metal-organic framework was used as a biosorbent to remove the drug doxorubicin from aqueous media. The chemical structure, crystallinity, morphology, particle size and other properties of the adsorbent were investigated and confirmed using SEM, XRD, FTIR and VSM analyses.

Findings: The parameters affecting the maximum absorption of doxorubicin including pH, initial concentration, adsorbent amount and contact time were optimized using Taguchi's statistical method and under the optimal conditions of pH of 6, initial concentration of 20 ppm, adsorbent amount of 2 g/L, time of 80 min, and absorption capacity of 88%. The isotherm follows the Langmuir model, and the kinetics corresponds to the pseudo-first-order model, and the maximum absorption capacity was predicted as 96.15 mg/g according to the Langmuir model. In addition, the thermodynamic study showed that the adsorption process of doxorubicin drug by magnetic cellulose modified with metal-organic framework adsorbent is spontaneous, exothermic, and associated with entropy reduction. The results of the adsorption-desorption study showed that the adsorbent has very good stability, because it can be reused for seven cycles without losing its effectiveness.

Keywords:

metal-organic framework,
doxorubicin,
iron oxide nanoparticles,
cellulose,
adsorption

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ms.amini@tabrizu.ac.ir

Please cite this article using:

Hazrati A., Barzegarzadeh M., Amini-Fazl M.S., Cellulose Extraction from Corn Husk and Its Modification with Metal-Organic Framework: Applied in the Removal of Pharmaceutical Pollutants, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 153-168, 2024.

استخراج سلولوز از پوسته ذرت و اصلاح آن با چارچوب فلز-آلی برای کاربرد در حذف آلاینده دارویی

علیرضا حضرتی، مهدی برزگزاده، محمد صادق امینی فضل*

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقات مواد پلیمری پیشرفته، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

دریافت: ۱۴۰۳/۳/۱۶، پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۱

چکیده

فرضیه: امروزه استفاده گسترده از داروها در مراقبت‌های بهداشتی به راه‌یابی شایان توجه این مواد در محیط‌های آبی منجر شده است که بر سلامت محیط‌زیست آثار منفی می‌گذارد. یکی از روش‌های کاربردی برای حذف داروها از آب روش جذب سطحی شیمیایی است که این روش به دلیل داشتن عملکرد ساده و مقرون به صرفه بودن به عنوان روشی کارآمد در حذف داروها از آب پیشنهاد می‌شود.

روش‌ها: در این مطالعه، ابتدا سلولوز از پوسته ذرت استخراج و با استفاده از نانوذرات آهن اکسید و روش هم‌رسوبی مغناطیسی شد. سپس، به منظور افزایش سطح ویژه و کارایی جذب، با چارچوب فلز-آلی آلومینیم (سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$) اصلاح شد. از جاذب سلولوز مغناطیسی اصلاح شده با چارچوب فلز-آلی به عنوان زیست‌جاذب در حذف داروی دوکسوروبیسین از محیط‌های آبی استفاده شد. ساختار شیمیایی، بلورینگی، شکل‌شناسی، اندازه ذرات و سایر ویژگی‌های جاذب با استفاده از آزمون‌های EDS، FTIR، XRD، SEM و VSM بررسی و تأیید شد.

یافته‌ها: پارامترهای مؤثر بر کارایی جذب حداکثری دوکسوروبیسین از جمله pH، غلظت اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس با روش آماری تاگوچی بهینه شد و در شرایط بهینه $pH=6$ ، غلظت اولیه 20 ppm ، مقدار جاذب 2 g/L و در زمان 80 min ، بازده جذب 88% به دست آمد. هم‌دمای جذب از مدل Langmuir پیروی می‌کند و سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه اول مطابقت دارد و حداکثر ظرفیت جذب طبق مدل Langmuir، $96/15\text{ mg/g}$ پیش‌بینی شد. افزون بر این، مطالعه ترمودینامیکی نشان داد، فرایند جذب داروی دوکسوروبیسین با جاذب خودبه‌خودی، گرمازا و با کاهش آنتروپی همراه است. همچنین، نتایج بررسی جذب-واجذب نشان داد، جاذب پایداری بسیار خوبی دارد. زیرا، می‌توان آن را برای هفت چرخه دوباره استفاده کرد، بدون اینکه کارایی آن کاهش یابد.

واژه‌های کلیدی

چارچوب فلز-آلی،
دوکسوروبیسین،
نانوذرات آهن اکسید،
سلولوز،
جذب سطحی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ms.amini@tabrizu.ac.ir

مقدمه

آب حیاتی‌ترین جزء در پیدایش حیات است و بدون آب زندگی ممکن نیست. همچنین، آب منبع اصلی کشاورزی و فعالیت‌های صنعتی به‌شمار می‌رود. ورود آلاینده‌های مضر و سمی به منابع آبی به آلودگی آب منجر می‌شود. از این‌رو، بر سلامت موجودات زنده در بوم‌سازگان (ecosystem) اثر می‌گذارد [۱]. آلودگی منابع آب به دلیل شهرنشینی، رشد جمعیت جهان و استفاده گسترده از مواد شیمیایی سمی از جمله محصولات مراقبت شخصی، رنگ‌های آلی و داروها، تهدید جدی بر بوم‌سازگان در سراسر جهان است [۲،۳]. داروهای مختلف مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، ضدقارچ‌ها و داروهای ضدسرطان آلاینده‌های نوظهور در آب هستند و حذف آن‌ها به دلیل آثار مضر آن‌ها بر بوم‌سازگان و سلامت انسان ضروری است، حتی اگر در غلظت‌های بسیار کمی وجود داشته باشند [۴-۶].

در میان داروهای مختلف، دوکسوروبیسین هیدروکلرید (doxorubicin hydrochloride, DOX)، داروی شیمی‌درمانی است که اغلب برای درمان تومورهای جامد استفاده می‌شود. عملکرد DOX را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: مرگ یاخته‌ای و پارگی DNA ناشی از تداخل و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) که به پروتئین‌ها، DNA و غشای یاخته‌ای آسیب می‌رساند [۷]. بیش از ۶۰٪ داروها با ادراک (۱۰٪-۳) و مدفوع (۵۰٪-۴۰) دفع می‌شوند. پساب‌های بیمارستانی نیز ممکن است، دارای مقدار زیادی از داروها باشد [۸]. افزون بر اینکه دوکسوروبیسین داروی شیمی‌درمانی است، اما متأسفانه وجود آن در محیط‌زیست عامل سرطان‌زاست. بنابراین، حذف آن از محیط آبی ضروری است.

امروزه از روش‌های مختلف فیزیکی مانند لخته‌سازی، نانوصافش غشایی، جذب سطحی و اسمز معکوس و روش‌های شیمیایی مانند اُزون‌زنی، اکسایش پیشرفته و تخریب نوری برای حذف مواد دارویی از منابع فاضلاب استفاده می‌شود [۹،۱۰].

فرایند جذب سطحی یکی از روش‌هایی است که به دلیل عملکرد ساده و مقرون‌به‌صرفه بودن، در فرایندهای تصفیه آلاینده‌های موجود در آب کاربرد فراوانی دارد. همچنین، آلاینده ثانویه ایجاد نمی‌کند. جذب سطحی می‌تواند از برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی با آلاینده‌های مختلف موجود در آب واکنش دهد [۱۱]. انتخاب جاذب در جذب سطحی عامل مهمی بوده و اخیراً از جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها، گرافن‌ها، خاک‌رس، پلیمرهای طبیعی و سنتزی و چارچوب‌های فلز-آلی (metal organic frameworks, MOFs) استفاده شده است [۱۲-۱۶]. پلیمرهای طبیعی و سنتزی به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و داشتن گروه‌های عاملی فراوان اخیراً مورد توجه

پژوهشگران قرار گرفته‌اند. از طرفی هزینه زیاد سنتز پلیمرهای سنتزی و نیز سمی بودن مونومرهای واکنش‌نداده از معایب پلیمرهای سنتزی است. بنابراین بهتر است، از پلیمرهای طبیعی استفاده شود [۱۷].

سلولوز مهم‌ترین و فراوان‌ترین پلیمر طبیعی آلی در کره زمین به‌شمار می‌آید و جزء ساختار اصلی دیواره یاخته‌ای گیاهان است. سلولوز هوموپلی ساکاریدی با واحدهای تکرار شونده آنیدروگلوکوز (AGU) است که با پیوندهای بتا-گلیکوزید به یکدیگر متصل شده‌اند [۱۸]. مولکول‌های سلولوز دارای ساختار منظم، خطی با گروه‌های هیدروکسیل فراوان هستند و بدین ترتیب ساختارهای بلوری منظمی را تشکیل می‌دهند که با پیوندهای هیدروژنی در کنار هم نگه داشته می‌شوند. این نواحی بلوری، خواص مکانیکی الیاف سلولوزی را بهبود می‌بخشد. گروه‌های هیدروکسیل در سلولوز می‌توانند پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی یا درون‌مولکولی ایجاد کنند. پیوندهای بین‌مولکولی به پلیمرهای خطی اجازه می‌دهد تا ساختارهای ورقه‌ای تشکیل دهند، در حالی که پیوندهای درون‌مولکولی به زنجیر پلیمری سفتی می‌بخشد. بلورینیگی زیاد و پیوندهای هیدروژنی فراوان در الیاف سلولوزی باعث می‌شود که سلولوز در آب و اکثر حلال‌های آلی معمول نامحلول باشد [۱۹]. سلولوز را افزون بر چوب و گیاهان می‌توان در گونه‌های مختلف جلبک‌ها، باکتری‌ها و تونیکات‌ها (جانور دریایی که از کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها تشکیل می‌شود) نیز یافت. بنابراین منابع سلولوزی را می‌توان در سه دسته کلی چوبی، گیاهی و زیستی جای داد. با وجود اینکه منابع چوبی نیز جزئی از منابع گیاهی هستند، اما به دلیل مصرف بیش از حد صنعت از سلولوز چوبی، این منبع به‌صورت جداگانه آورده شده است [۲۰]. گیاهان اصلی‌ترین منبع طبیعی سلولوز هستند که شامل برگ کاهو، پوسته ذرت، پوسته برنج و علوفه‌های هرز هستند.

ذرت که از منابع گیاهی استخراج سلولوز به‌شمار می‌رود، یکی از محبوب‌ترین محصولات زراعی در جهان است. با پیشرفت علم و فناوری کشاورزی، کاشت ذرت هر ساله به‌تدریج افزایش می‌یابد. با وجود این، معمولاً پوسته ذرت، چوب بلال و سایر ضایعات آن سوزانده یا دور ریخته می‌شود که به آلودگی محیط‌زیست و هدررفتن منابع منجر می‌شود. پوسته ذرت شامل ۳۸/۲٪ سلولوز، ۴۴/۵٪ همی سلولوز، ۶/۶٪ لیگنین و ۱/۹٪ پروتئین است. پوسته ذرت در مقایسه با الیاف چوب درختان این برتری را دارد که چرخه رشد کوتاه‌تری داشته و محتوای لیگنین کمتری دارد و با فرایندهای آسان‌تر می‌توان آن را به سلولوز تجزیه کرد. در نتیجه، در این پژوهش از پوسته ذرت برای استخراج سلولوز استفاده شده است [۲۱].

پس از استخراج سلولوز، جداسازی آن از محلول آبی در

جذب OTC و CTC در نمونه‌های AI-MOF/GO را می‌توان با سینتیک شبه‌مرتبه دوم و مدل هم‌دمای Freundlich مشخص کرد. Fu و همکاران [۳۰] نیتريدکربن گرافیت دوپه‌شده با $\text{Fe/Pd}(\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Fe/Pd})$ را سنتز کرده و برای حذف DOX از آب بررسی کردند. آن‌ها حداکثر ظرفیت جذب با جاذب را $8/1 \text{ mg/g}$ گزارش کردند.

El-Metwaly و همکاران [۳۱] رفتار جذب دوکسوروبیسین (DOX) را روی چارچوب فلز-آلی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-MOF}$ بررسی کردند. مساحت سطح $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-MOF}$ ، $586/06 \text{ m}^2/\text{g}$ با اندازه حدود 43 nm نشان داده شد. کامپوزیت سنتز شده دارای خواص مغناطیسی بسیار قوی است ($63/3 \text{ emu/g}$). مشخص شد، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag-MOF}$ سنتز شده دارای قابلیت زیادی برای جذب داروی ضدسرطان DOX با ظرفیت جذب $1/72 \text{ mmol/g}$ است.

اکثریت پژوهشگران در کارهای گذشته از جاذب‌های شیمیایی استفاده کرده‌اند که این جاذب‌ها بر محیط‌زیست اثرهای منفی و مخرب دارند. نوآوری در این پژوهش، استفاده از زیست‌جاذب بوده که بسیار ارزان‌قیمت و زیست‌سازگار است و از ضایعات کشاورزی به دست می‌آید. برای تهیه این زیست‌جاذب ابتدا سلولوز از پوسته ذرت استخراج شد و به منظور جداسازی آسان‌تر مغناطیسی شد. سپس، به منظور افزایش ظرفیت جذب با چارچوب فلز-آلی آلومینیم اصلاح شد. اثر پارامترهای کارآمد مانند pH، زمان، غلظت اولیه و مقدار جاذب با روش تاگوجی بهینه شد. افزون بر این، مطالعات هم‌دمای سینتیک و ترمودینامیک برای بررسی سازوکار جذب استفاده شد. همچنین، برای بررسی قابلیت استفاده دوباره و پایداری جاذب از چرخه‌های جذب-واحد استفاده شد. در نهایت، برای بررسی کارایی جاذب در پساب واقعی از نمونه‌های واقعی شبیه‌سازی شده استفاده شد.

تجربی

مواد

پوسته‌های ذرت از بلال‌فروشان اطراف منطقه ائل‌گلی تبریز خریداری شده است. مواد شیمیایی لازم شامل سدیم هیدروکسید، سدیم استات، استیک اسید، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، آب اکسیژنه (۳۰٪)، آهن (III) کلرید شش آبه، آهن (II) سولفات هفت آبه، آمونیاک (۲۵٪)، آلومینیم سولفات ۱۸ آبه و سوکسینیک اسید بود که از شرکت شیمیایی Merck آلمان خریداری شدند. همچنین، داروی دوکسوروبیسین از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شد.

بیشتر موارد دشوار و وقت‌گیر است و کارهای عملی را مختل می‌کند. بنابراین، از سلولوز مغناطیسی استفاده می‌شود [۲۲]. برای مغناطیسی کردن معمولاً از نانوذرات آهن اکسید استفاده می‌شود. این نانوذرات ابرپارامغناطیس، به‌طور طبیعی مغناطیسی نیستند، اما می‌توانند نقش ذره مغناطیسی را در مجاورت میدان مغناطیسی خارجی ایفا کنند. این ویژگی به جداسازی آسان ذرات از محیط واکنش با استفاده از آهن‌ربای خارجی منجر می‌شود که هزینه‌های زیاد و گزینه‌های چالش‌برانگیز مانند صافش (filtration) یا مرکزگریزی (centrifuge) را حذف می‌کند [۲۳]. در این پژوهش، به منظور افزایش سطح ویژه و کارایی جذب، سلولوز مغناطیسی با چارچوب فلز-آلی اصلاح شد.

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) معمولاً از جامدات متخلخل بلوری تشکیل شده‌اند که شبکه‌های سه‌بعدی متشکل از یون‌های فلزی و پیوندهای آلی هستند و به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ساختار متخلخل و سطح ویژه زیاد اخیراً در کارهای جذب استفاده می‌شوند. از آنجا که چارچوب‌های فلز-آلی دارای موقعیت‌های فلزی اشباع‌نشده هستند. بنابراین می‌توانند با جفت الکترون‌های ناپیوندی داروی دوکسوروبیسین واکنش اسید-باز لوئیس انجام دهند. از این رو، در پژوهش حاضر به منظور افزایش ظرفیت جذب، سلولوز مغناطیسی با چارچوب فلز-آلی آلومینیم (Al-MOF) اصلاح می‌شود [۲۴-۲۶]. Bezerra و همکاران [۲۷] از سلولوز که زیست‌پلیمر طبیعی است، به دلیل زیست‌سازگاری و تجزیه‌پذیری با موفقیت به‌عنوان جاذب در حذف داروی رانیتیدین از محلول آبی استفاده کردند. پس از بهینه‌سازی داده‌ها، حداکثر ظرفیت جذب $32/9 \text{ mg/g}$ در دمای 318 K بود. داده‌های تجربی تأیید کرد، سلولوز طبیعی زیست‌پلیمری مناسب در حذف این دارو از محیط است.

Li و همکاران [۲۸] یک Al-MOF مغناطیسی همراه با پلی (۴-وینیل پیریدین) عامل دار شده ($\text{Al-MOF-Fe}_3\text{O}_4@\text{P}_4\text{VP}$) را به‌عنوان جاذب برای جذب ناپروکسن از محلول آبی سنتز کردند. این جاذب دارای مساحت سطح زیاد ($123/68 \text{ m}^2/\text{g}$)، ساختار متخلخل، سطح ناهموار و خاصیت مغناطیسی بود. حداکثر ظرفیت جذب $\text{Al-MOF-Fe}_3\text{O}_4@\text{P}_4\text{VP}$ برای ناپروکسن می‌تواند تا $31/67 \text{ mg/g}$ برسد و فرایند جذب به‌خوبی به کمک هم‌دمای Freundlich توصیف شده است.

Yu و همکاران [۲۹] یک Al-MOF بر پایه گرافیت اکسید (Al-MOF/GO) به‌عنوان جاذب را برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین از جمله اکسی‌تتراسایکلین (OTC) و کلروتتراسایکلین (CTC) سنتز کردند. ظرفیت جذب به ترتیب به $224/60$ و $240/13 \text{ mg/L}$ برای OTC و CTC، در $C_0 = 60 \text{ mg/L}$ رسید. افزون بر این، فرایند

دستگاه‌ها

طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) در محدوده $4000-3900 \text{ cm}^{-1}$ با طیف سنج Bruker (Tensor27، آلمان) به دست آمدند. پراش پرتو X (XRD) در دمای معمولی با طیف‌سنج پراش الکترونی X (TD-3700) Tongda چین، با محدوده پویش $10^\circ-70^\circ$ انجام شد. تصاویر SEM نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پوششی TESCA ساخت جمهوری چک در 30 kV گرفته شد. آزمایش مغناطیسی تجربی با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، ساخت مگنت کویر اردبیل، در میدان مغناطیسی 0 تا 12500 Oe در دمای معمولی انجام شد. نمونه‌ها با دستگاه UV-Vis Analytik Jena (Specord 250) ساخت آلمان بررسی شدند.

روش‌ها

استخراج سلولوز از پوسته ذرت

ابتدا مقداری پوسته ذرت تهیه و خشک شد. سپس، پوسته‌های ذرت خشک‌شده، آسیاب شد. 5 g از پوسته‌های ذرت آسیاب‌شده در 150 mL ($22/5 \text{ mol}$) محلول سدیم هیدروکسید 15% در دمای 80°C به مدت 5 h همزده شد و چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو شد. در مرحله بعد، رسوب به مدت 3 h در دمای 80°C در 150 mL محلول بافر استات همزده شد و چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد. سپس، رسوب در $1/96 \text{ mol}$ 200 mL محلول آب اکسیژنه (30%) به مدت 24 h در دمای محیط تا مرحله سفید کردن همزده شد. سلولوز به دست آمده با دستگاه مرکزگریز در 10000 rpm از محلول جدا شده و چند مرتبه با آب مقطر شسته شد. در نهایت، سلولوز استخراج شده درون آون با دمای 70°C خشک شد [32].

تهیه سلولوز مغناطیسی

ابتدا، 0.3 g سلولوز در 60 mL ($3/33 \text{ mol}$) آب مقطر پراکنده شد. سپس، آهن (III) کلرید شش آبه (120 mg یا 0.44 mmol) و آهن سولفات هفت آبه (60 mg یا 0.22 mmol) با نسبت مولی 2 به 1 به محلول اضافه شد. بلافاصله آمونیاک (25%) قطره‌قطره در جو گاز نیتروژن و دمای 80°C به محلول اضافه شد تا pH محلول به 10 برسد. پس از گذشت چند دقیقه سلولوز مغناطیسی تهیه شده به کمک آهن ربا (میدان مغناطیسی خارجی) از محلول جدا و با آب مقطر چند مرتبه شسته شد تا pH آن خنثی شود. در نهایت، سلولوز مغناطیسی در دمای 60°C به مدت 24 h خشک شد [33].

سنتز زیست‌نانوکامپوزیت سلولوز مغناطیسی اصلاح شده با چارچوب فلز-آلی آلومینیم

ابتدا، 0.5 g سلولوز مغناطیسی درون بالن 250 mL دارای 110 mL ($2/75 \text{ mol}$) آب مقطر کاملاً پراکنده شد. سپس، $7/66 \text{ g}$ ($1/49 \text{ mmol}$) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ به بالن اضافه شد و به مدت 1 h در دمای 60°C همزده شد. پس از آن، $23/03 \text{ mmol}$ ($2/72 \text{ g}$) سوکسینیک اسید و $52/25 \text{ mmol}$ ($2/09 \text{ g}$) سدیم هیدروکسید در $2/44 \text{ mol}$ (44 mL) آب مقطر در معرض امواج فراصوت حل شد و سپس به ظرف واکنش افزوده شد. مخلوط حاصل، به مدت 3 h در دمای 60°C همزده شد. زیست‌نانوکامپوزیت حاصل به کمک آهن ربا از محلول جدا شد و پس از چند مرتبه شست‌وشو با آب مقطر، در دمای 60°C خشک شد [34].

مطالعه پارامترهای مؤثر در جذب دوکسورویسین

در بررسی فرایند جذب داروی دوکسورویسین به وسیله جاذب سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ ، اثر پارامترهای pH (۲ تا ۸)، زمان (20 min تا 80 min)، غلظت اولیه دوکسورویسین (20 mg/L تا 80 mg/L) و مقدار جاذب (1 mg/L تا $2/5 \text{ mg/L}$) بر فرایند جذب مطالعه شد. جاذب استفاده شده در هر مرحله پس از انجام فرایند جذب داروی دوکسورویسین، به کمک آهن ربای قوی از محلول جدا شده و مقدار آلاینده (دارو) باقی مانده در محلول با دستگاه UV-Vis در طول موج 480 nm اندازه‌گیری شد. براساس نتایج، بازده و ظرفیت جذب دارو به وسیله زیست‌نانوکامپوزیت به ترتیب از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$R (\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

جدول ۱- متغیرهای مستقل و سطوح آن‌ها برای طراحی آزمایش. Table 1. Independent variables and their levels for experimental design.

Independent variables	Unit	Desired levels			
		2	4	6	8
pH	-	2	4	6	8
Concentration	ppm	20	40	60	80
Dosage	g/L	1	1.5	2	2.5
Time	min	20	40	60	80

جدول ۲- قیمت مواد استفاده شده در تهیه جاذب.

Table 2. The price of materials used for the preparation of absorbent.

Steps	Material	Amount	Price (Rial)
Cellulose extraction	Corn husk	1 kg	5000
	Sodium hydroxide	1 kg	2,000,000
	Acetate buffer	1 L	1,600,000
	Hydrogen peroxide (30%)	1 L	2,700,000
Preparation of magnetic cellulose	FeCl ₃ ·6H ₂ O	250 g	9,500,000
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	100 g	7,150,000
	Ammonia solution (25%)	1 L	1,800,000
Modification of magnetic cellulose with Al-MOF	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	500 g	8,000,000
	Succinic acid	250 g	25,000,000
	Sodium hydroxide	1k g	2,000,000

نتایج و بحث

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (2)$$

R، درصد جذب؛ C_i و C_e ، به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی (g/L)، Q_e ، ظرفیت جذب (mg/g)؛ V ، حجم محلول (L) و m ، مقدار جاذب (g) است.

طراحی آزمایش‌ها با روش تاگوجی برای جذب دوکسورویسین به کمک زیست‌نانو کامپوزیت سلولوز-Fe₃O₄/Al-MOF

برای بررسی اثر عوامل اثرگذار بر مقدار بازدهی فرایند جذب دوکسورویسین به وسیله زیست‌نانو کامپوزیت سلولوز-Fe₃O₄/Al-MOF از روش طراحی آزمایش تاگوجی استفاده شد. برای انجام این مطالعه نرم‌افزار Qualitek-4 به کار گرفته شد که هر پارامتر در چهار سطح بررسی شد و تعداد ۱۶ آزمایش برای پارامترهای pH، زمان، غلظت اولیه آلاینده و مقدار جاذب، به کمک نرم‌افزار پیشنهاد شد (جدول ۱).

برآورد اقتصادی زیست‌نانو کامپوزیت

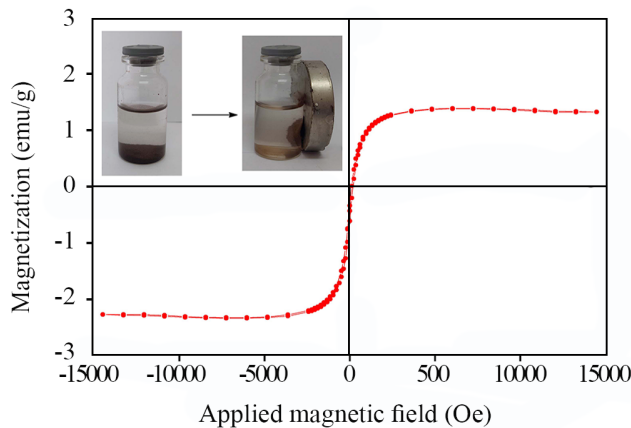
طبق قیمت‌های درج شده در جدول ۲، برای تهیه ۱ g از جاذب ۸۳۰۰۰ تومان هزینه نیاز است و ظرفیت جذب جاذب مطالعه شده ۹۶/۱۵ mg/g است.

بررسی خواص زیست‌نانو کامپوزیت سنتز شده

طیف FTIR سلولوز، سلولوز-Fe₃O₄، Al-MOF و سلولوز-Fe₃O₄/Al-MOF در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف FTIR سلولوز، پیک‌های جذبی ۱۶۴۵ و ۳۴۴۵ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه O-H مربوط است. پیک‌های نمایان شده در ۱۳۷۴ و ۲۹۰۰ cm⁻¹ به ترتیب ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه C-H را نشان می‌دهند. پیک‌های ناحیه ۴۳۲ و ۱۱۶۳ cm⁻¹ به ترتیب به C-O-C کششی و CH₂ خمشی مربوط است. افزون بر این، پیک ۱۰۶۱ cm⁻¹ به ارتعاش کششی گروه C-O اشاره دارد و در نهایت پیک ۸۹۵ cm⁻¹ پیوند β-۴،۱-گلیکوزیدی (C-O-C) سلولوز را نشان می‌دهد که استخراج موفقیت‌آمیز سلولوز را تأیید می‌کند [۲۱].

در طیف FTIR سلولوز-Fe₃O₄، در مقایسه با سلولوز تغییر چندانی دیده نمی‌شود، بنابراین می‌توان گفت پیک‌های مربوط به Fe₃O₄ در سه ناحیه ۵۶۳، ۱۶۴۵ و ۳۴۴۵ cm⁻¹ با پیک‌های FTIR سلولوز همپوشانی داشته و به راحتی قابل متمایز کردن نیست [۳۵].

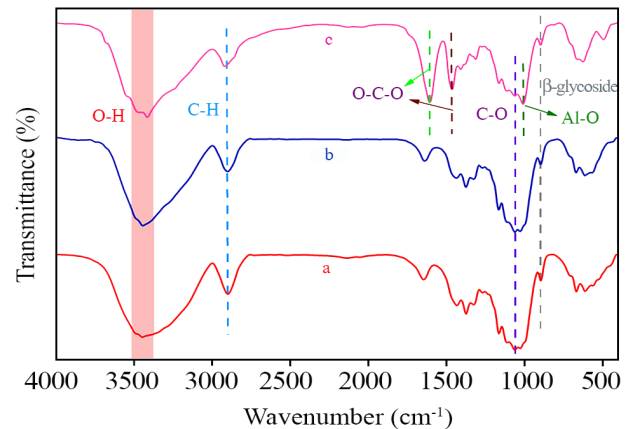
در طیف FTIR سلولوز-Fe₃O₄/Al-MOF، پیک ۳۴۴۵ cm⁻¹ به ارتعاش کششی O-H مولکول‌های آب موجود در Al-MOF اشاره دارد. پیک ضعیف در حدود ۲۹۰۰ cm⁻¹ را می‌توان به ارتعاش کششی



شکل ۳- نتایج آزمون VSM جاذب سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.
Fig. 3. VSM of cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

است، طیف XRD سلولوز دارای سه پیک شاخص در نواحی $16/52$ ، $22/26$ و $34/90$ است که می‌توان آن‌ها را به ترتیب به صفحه‌های بلوری با شاخص‌های Miller (101)، (002) و (004) اختصاص داد [۳۲]. در طیف XRD سلولوز- Fe_3O_4 ، پیک‌های نواحی $16/52$ ، $22/26$ ، $30/10$ ، $34/90$ ، $35/60$ ، $42/86$ ، $53/50$ ، $57/04$ و $68/28$ قرار دارند که به ترتیب به صفحه‌های بلوری با شاخص‌های Miller (101)، (002)، (004)، (311)، (400)، (422)، (511) و (440) اختصاص دارند که از بین این پیک‌ها نواحی $30/10$ ، $35/60$ ، $42/86$ ، $53/50$ و $57/04$ به نانوذرات آهن اکسید مربوط است [۳۷]. پیک‌های شاخص سلولوز تقریباً بدون تغییر در نواحی ذکر شده ظاهر شدند که نشان از پایداری و عدم تغییر آن‌ها دارد. در الگوی XRD سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ افزون بر پیک‌های سلولوز و سلولوز- Fe_3O_4 ، پیک‌هایی در نواحی $11/10$ ، $15/72$ و $22/74$ مشاهده شد که مطابق مقاله‌ها، نشان‌دهنده درستی سنتز است [۳۶].

خاصیت مغناطیسی سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ با آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد (شکل ۳). مقدار اشباع‌شدگی مغناطیسی برای سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ برابر $1/4$ emu/g است. مقدار اشباع‌شدگی مغناطیسی نشان‌دهنده خاصیت ابرپارامغناطیسی نمونه است و به راحتی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محلول‌های آبی جدا می‌شود [۳۸]. نتایج بررسی شکل‌شناسی نمونه‌های سنتز شده با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل‌شناسی سلولوز به صورت الیاف است که سطح نسبتاً صاف دارد (شکل ۴ (a)) [۳۹]. با مغناطیسی کردن سلولوز، نانوذرات Fe_3O_4 که دارای شکل‌شناسی نیمه‌کروی هستند، روی الیاف سلولوز قرار می‌گیرند و سطح الیاف

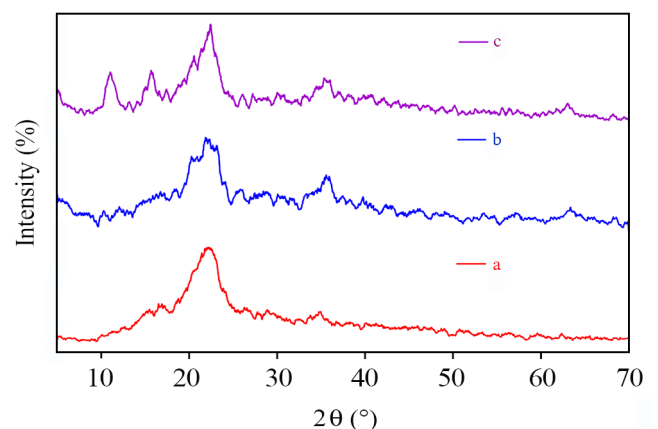


شکل ۱- طیف‌های FTIR: (a) سلولوز، (b) سلولوز- Fe_3O_4 و (c) سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

Fig. 1. FTIR spectra of: (a) cellulose, (b) cellulose@ Fe_3O_4 , and (c) cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

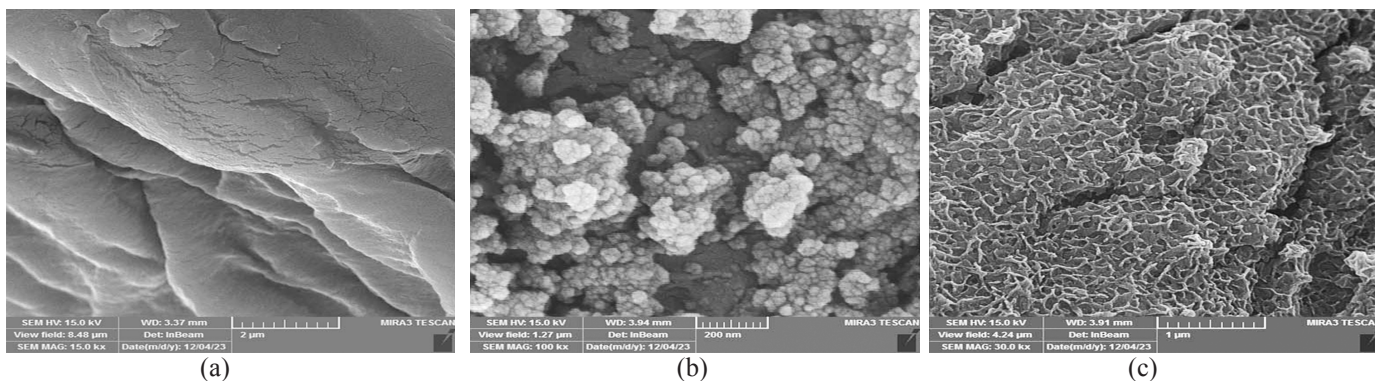
C-H ناشی از α -هیدروژن سوکسینیک اسید نسبت داد. پیک‌های 1458 و 1600 cm^{-1} به ترتیب ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن COO^- را نشان می‌دهد. پیک‌های بین 450 تا 1150 cm^{-1} به ارتعاش‌های Al-O در هندسه هشت‌وجهی مربوط هستند. همچنین، تمام پیک‌های مربوط به سلولوز مغناطیسی و Al-MOF مشاهده می‌شود که نشان از درستی سنتز است [۳۶].

آزمون XRD به منظور بررسی ساختار و بلورینگی سلولوز، سلولوز- Fe_3O_4 ، Al-MOF و سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ در محدوده زاویه پراش 2θ از 5° تا 70° انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص



شکل ۲- الگوهای XRD: (a) سلولوز، (b) سلولوز- Fe_3O_4 و (c) سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

Fig. 2. XRD patterns of: (a) cellulose, (b) cellulose@ Fe_3O_4 , and (c) cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

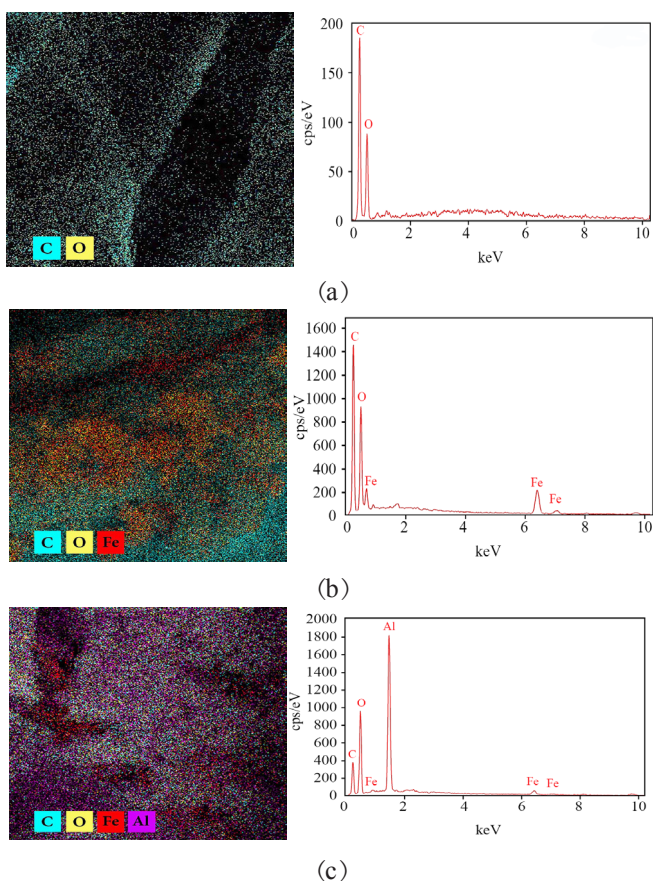


شکل ۴- تصاویر SEM: (a) سلولوز، (b) سلولوز- Fe_3O_4 و (c) سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

Fig. 4. SEM images of: (a) cellulose, (b) cellulose@ Fe_3O_4 , and (c) cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

اصلاح شد که به ترتیب سطح ویژه و حجم کل منافذ $117/26 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/1782 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد. در فرایند جذب، هر چقدر سطح ویژه و حجم کل منافذ بیشتر باشد، ظرفیت جذب بیشتر خواهد بود. این

سلولوز سطح نسبتاً زبر به خود می‌گیرد. همچنین، کلوخگی نانوذرات آهن اکسید روی الباف سلولوز در شکل قابل تشخیص است که می‌تواند به دلیل اثر فضایی حاصل از برهم‌کنش موقعیت‌های فعال سطح نانوذرات باشد (شکل ۴) [۴۰]. در نهایت همان‌طور که در شکل ۴ (c) نشان داده شده است، سلولوز- Fe_3O_4 با لایه‌ای پوشانده شده است که این لایه لانه زنبوری مانند طبق مراجع به آلومینیم مربوط است و نشان می‌دهد، سطح سلولوز- Fe_3O_4 به درستی با Al-MOF اصلاح شده است [۴۱].



شکل ۵- طیف EDS: (a) سلولوز، (b) سلولوز- Fe_3O_4 و (c) سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

Fig 5. EDS spectrum of: (a) cellulose, (b) cellulose@ Fe_3O_4 , and (c) cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$.

برای تأیید ترکیب نمونه‌های سلولوز، سلولوز- Fe_3O_4 و سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ از آزمون EDS استفاده شد (شکل ۵). تجزیه و تحلیل کمی نتایج EDS نشان داد، سلولوز دارای عناصر C و O است که به ترتیب دارای مقدار وزنی حدود $36/33\%$ و $63/67\%$ هستند [۴۲]. وقتی سلولوز با نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی شد، عنصر Fe ظاهر می‌شود. درصد وزنی عناصر O، Fe و C به ترتیب $3/73$ ، $34/22$ و $62/05\%$ است. در نهایت، با اصلاح سلولوز مغناطیسی به وسیله چارچوب فلز-آلی آلومینیم عنصر Al نیز به عناصر قبلی اضافه می‌شود. درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ شامل O، Al، Fe و C به ترتیب $0/86$ ، $11/43$ ، $41/83$ و $45/88\%$ است [۳۴]. همه عناصر مربوط به نمونه‌ها به درستی در EDS نمایان شد که درستی سنتز را تأیید می‌کند.

برای بررسی ویژگی‌های ساختاری مواد از جمله سطح ویژه، مقدار تخلخل و توزیع اندازه منافذ، آزمون BET انجام شد. طبق جدول ۳، سطح ویژه و حجم کل منافذ سلولوز استخراج شده از پوسته ذرت به ترتیب $0/54 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/083 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. با اضافه شدن نانوذرات آهن اکسید به سطح سلولوز، سطح ویژه و حجم کل منافذ به $106/89 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/1754 \text{ cm}^3/\text{g}$ افزایش یافته است. به منظور افزایش سطح ویژه و حجم کل منافذ، سلولوز با چارچوب فلز-آلی آلومینیم

جدول ۵- نتایج مدل‌های هم‌دما در جذب دوکسوروبیسین با سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Table 5. Results of isotherm models for DOX adsorption by cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Models	Parameters	Analyte
Langmuir $Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$	Q_m (mg/g)	96.15
	K_L (L/mg)	0.0364
	R_L	0.121-0.579
	R^2	0.993
Freundlich $Q_e = K_f (C_e)^{1/n}$	K_f ((mg/g).(L/mg) ^{1/n})	5.62
	n	1.598
	R^2	0.9889

۲۰۰ mg/L بررسی شد. در این پژوهش، تطابق فرایند جذب با مدل‌های هم‌دما Langmuir و Freundlich بررسی شدند (شکل ۶). طبق جدول ۵، مدل Langmuir با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳ مناسب‌ترین مدل برای بیان فرایند جذب داروی دوکسوروبیسین با جاذب سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ است. همچنین، مقدار پارامتر ضریب تفکیک (R_L) در بازه $0/579 < R_L < 0/121$ به دست آمد.

جدول ۶- مدل‌های سینتیکی جذب داروی دوکسوروبیسین به کمک سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Table 6. Results of kinetic models for DOX adsorption by cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Models	Parameters	Analyte
pseudo-first-order $Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$Q_{e, Cal}$ (mg/g)	21.18
	k_1 (1/min)	0.0583
	R^2	0.9749
pseudo-second-order $Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t}$ $h_0 = k_2 Q_e^2$	$Q_{e, Cal}$ (mg/g)	16.29
	k_2 (g/mg.min)	0.0118
	h_0 (mg/g.min)	3.12
	R^2	0.7256

جدول ۳- آزمون BET برای نمونه‌های سلولوز، سلولوز- Fe_3O_4 و سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Table 3. BET analysis of cellulose, cellulose@ Fe_3O_4 , and cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Material	Special area BET (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
Cellulose	0.54	0.0083	61.61
Cellulose@ Fe_3O_4	106.89	0.1754	6.56
Cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$	117.26	0.1782	6.08

موضوع نشان‌دهنده آن است که اصلاح سطح سلولوز در فرایند جذب بسیار مؤثر بوده و باعث افزایش کارایی جاذب شده است.

نتایج روش تاگوچی

مدل مناسب برای پیش‌بینی شرایط بهینه واکنش و نیز بهینه‌سازی داده‌های تجربی، با استفاده از روش تاگوچی در نرم‌افزار qualitek-4 به دست آمد. آزمایش‌های پیشنهادشده با روش تاگوچی انجام شده و نتایج برحسب درصد جذب گزارش شده است. نرم‌افزار qualitek-4 شرایط بهینه واکنش را در جدول ۴ معرفی می‌کند.

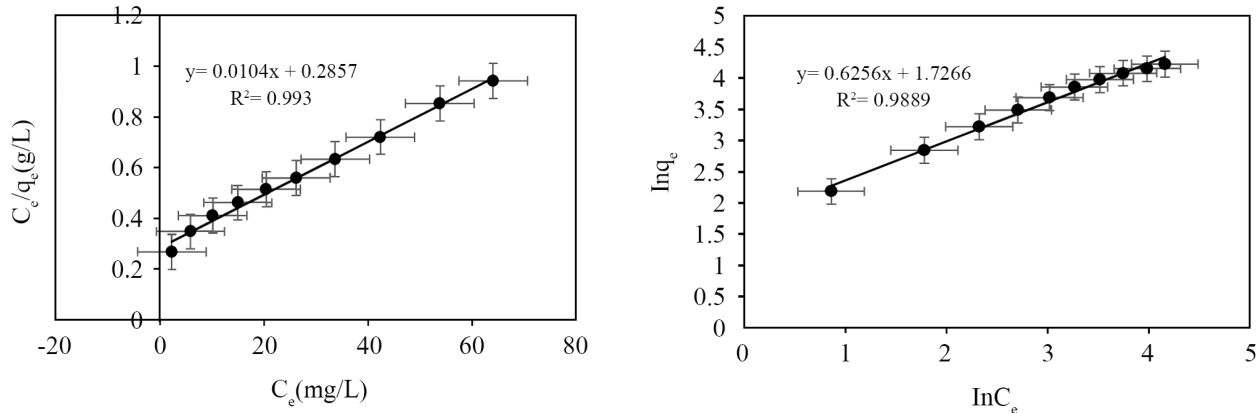
مطالعه هم‌دما

هم‌دماهای جذب به پیش‌بینی سازوکار جذب و توصیف پدیده‌های حاکم بر جذب یک ماده از محیط آبی کمک می‌کنند. مطالعه هم‌دماهای جذب در شرایط بهینه pH=۶، زمان تماس ۸۰ min و دُز جاذب ۲ g/L در غلظت‌های مختلف ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و

جدول ۴- شرایط بهینه معرفی شده با نرم‌افزار.

Table 4. Optimal conditions introduced by the software.

Factor	Level	Optimum condition
pH	3	6
Concentration	1	20
Dosage	3	2
Time	4	80



شکل ۶- نمودارهای هم‌دمای جذب دوکسوروبیسین (DOX) روی زیست‌نانوکامپوزیت سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$

Fig. 6. Adsorption isotherm plots of DOX on cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ bionanocomposite.

شرایط بهینه و زمان‌های تماس ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ min بررسی شد. سپس، داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم برازش شد (شکل ۷). براساس نتایج، فرایند جذب دوکسوروبیسین از مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول پیروی می‌کند که دارای بیشترین ضریب همبستگی (۰/۹۷۴۹) است (جدول ۶). بنابراین برهم‌کنش‌های بین جاذب و دارو به صورت واکنش‌های فیزیکی است.

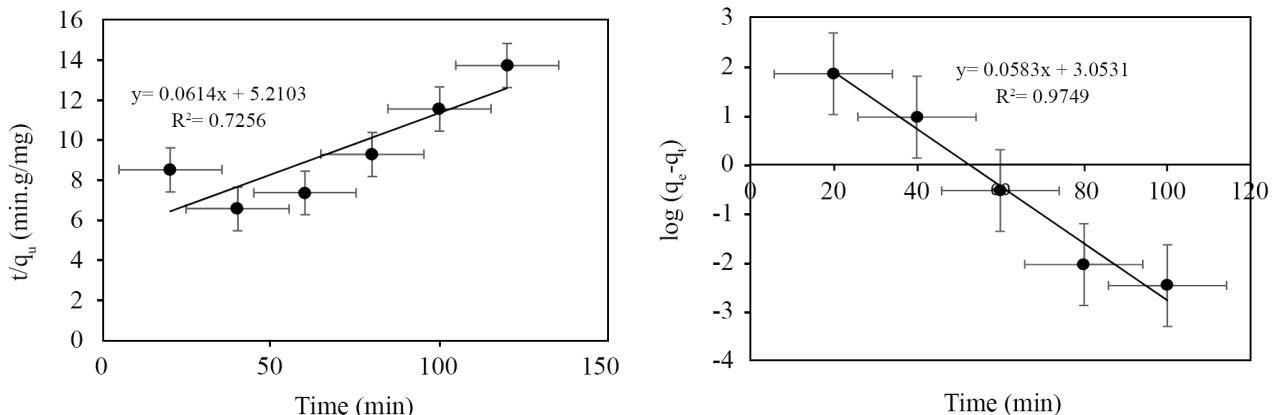
مطالعه ترمودینامیک

پارامترهای ترمودینامیکی در ظرفیت جذب دخالت دارند. آنتالپی (ΔH°)، انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و آنتروپی (ΔS°) پارامترهای ترمودینامیکی هستند که نقش مهمی در شناخت بهتر فرایند جذب دارند. مطابق شکل ۸، برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی، مطالعات جذب در شرایط بهینه و دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ °C انجام شد و پارامترهای ترمودینامیکی با

که مقدار R_L در محدوده $0 < R_L < 1$ نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب است. شدت جذب سطحی ($1/n$) برابر با ۰/۶۲۶ است که چون $1/n$ در بازه $0 < 1/n < 1$ قرار دارد، حاکی از فیزیکی بودن فرایند جذب است و نیز هر چقدر این مقدار به صفر نزدیک‌تر باشد، سطح ناهمگن‌تر است. بنابراین موقعیت‌های فعال روی سطح جاذب نام‌برده انرژی یکسانی با هم ندارند و جاذب دارای سطح ناهمگن است. پارامتر Q_m نیز نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب بوده که در این پژوهش ظرفیت برابر ۹۶/۱۵ میلی‌گرم دوکسوروبیسین بر گرم جاذب است.

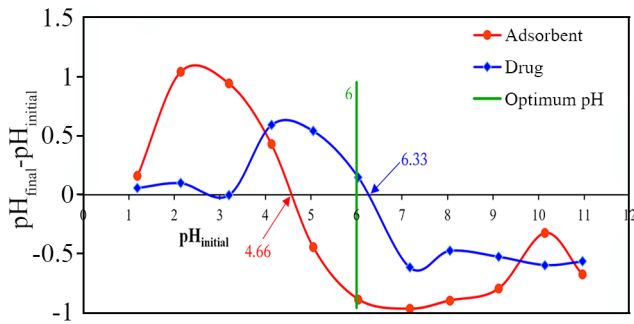
مطالعه سینتیک

برای درک سازوکار و اثربخشی فرایند جذب و سرعت واکنش، مطالعه هم‌دما انجام می‌شود [۴۳]. مطالعه سینتیکی فرایند جذب داروی دوکسوروبیسین روی جاذب سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ در



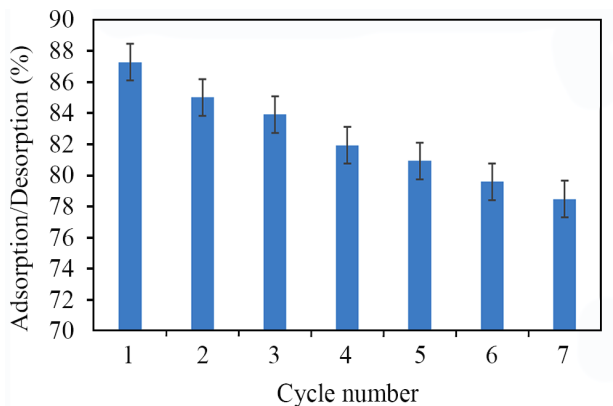
شکل ۷- نمودارهای مدل سینتیکی جذب دوکسوروبیسین (DOX) روی زیست‌نانوکامپوزیت سلولوز- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$

Fig. 7. Kinetic model plots of DOX on cellulose@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al-MOF}$ bionanocomposite.



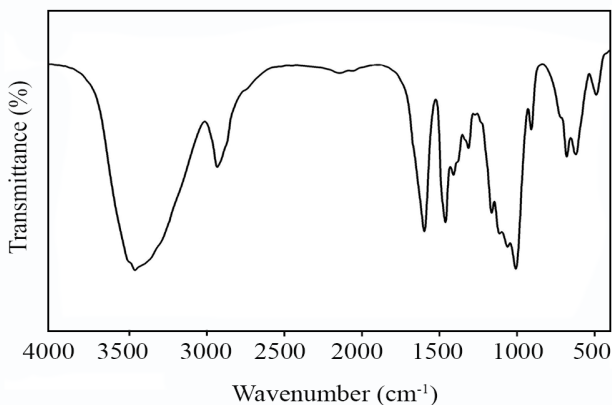
شکل ۹- تعیین pH نقطه صفر بار (pH_{ZPC}) برای دوکسوروبیسین و سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Fig. 9. Determination of pH_{ZPC} for doxorubicin and cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.



شکل ۱۰- نتایج بازیابی زیست نانوکامپوزیت سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ در جذب دوکسوروبیسین.

Fig. 10. Recycling results of cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$ bionanocomposite for the adsorption of DOX.



شکل ۱۱- طیف‌های FTIR سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ پس از هفت چرخه جذب-واجذب.

Fig. 11. FTIR spectra of cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$ after seven adsorption-desorption cycles.

جدول ۷- پارامترهای ترمودینامیکی در جذب دوکسوروبیسین با سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Table 7. Thermodynamic parameters for the removal of DOX by cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.

T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
25	-4.79		
35	-4.61		
45	-3.85	-18.394	-45.346
55	-3.53		

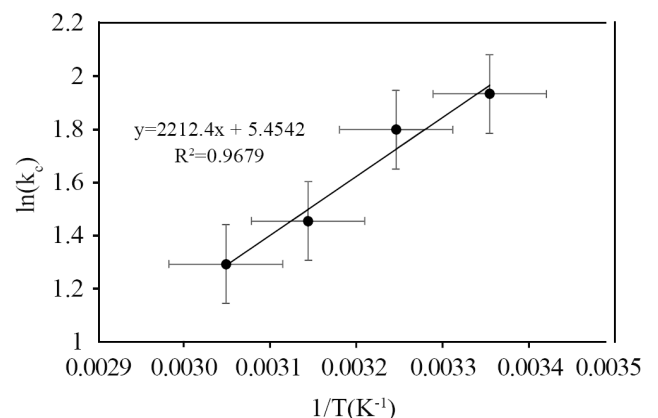
معادله‌های Van 't Hoff تعیین شدند (معادله‌های (۳) تا (۵)).

$$\ln(k_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_c) \quad (4)$$

$$k_c = m q/C \quad (5)$$

طبق جدول ۷، منفی بودن مقادیر ΔG° و ΔH° نشان داد، فرایند واکنش گرماده و خودبه‌خودی است. مقدار منفی آنترپی نیز نشان می‌دهد، برخوردهای تصادفی بین موقعیت‌های فعال جاذب و یون‌های دوکسوروبیسین طی فرایند جذب کاهش می‌یابد [۴۴].



شکل ۸- نمودار ترمودینامیکی جذب دوکسوروبیسین روی سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$.

Fig. 8. Thermodynamic graphs of DOX adsorption on cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$.

جدول ۹- درصد جذب تتراسایکلین، ریفامپسین و متوترکسات با جاذب در شرایط بهینه.

Table 9. Absorption percentage of tetracycline, rifampicin and methotrexate by adsorbent in optimal conditions.

Drug	Adsorption (%)
Tetracycline	75.81
Rifampicin	79.17
Methotrexate	95.5

بار مثبت دوکسوروبیسین منجر می‌شود.

مطالعه جذب-واجذب

قابلیت استفاده دوباره سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ برای حذف دوکسوروبیسین از محلول آبی به منظور کاهش هزینه‌های فرایند جذب در هفت چرخه مطالعه شد (شکل ۱۰). نتایج نشان داد، مقدار جذب از

جدول ۱۰- مقایسه سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ با جاذب‌های گزارش شده به منظور حذف دوکسوروبیسین.

Table 10. Comparison of the cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$ with the reported adsorbents for DOX removal.

Adsorbent	Maximum adsorption capacity (mg/g)	C_0 (mg/L)	pH	References
$Fe_3O_4@SiO_2-Glu$	71.94	20	7.4	[46]
MCM-41 silica	56.70	20	7	[47]
$g-C_3N_4@Fe/Pd$	8.1	100	7	[30]
$Fe_3O_4@SiO_2/ZIF-67$	90.7	20	5.7	[48]
PMMA/chitosan/heparin/ACB	18.1	60	7.4	[49]
Polysulfone/MIL-125-NH ₂ (Ti)	24.29	100	6.5	[50]
N-CMCS/PVA/PCL composite	74.31	20	8	[51]
N-CMCS/PVA/PCL core-shell	40.74	20	8	[51]
Spray-dried niobium oxide coated with chitosan-activated carbon (NIC)	30	100	8	[52]
Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by euphorbia cochinchinensis extract	32	20	7	[53]
Cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$	96.15	20	6	This research

جدول ۸- مقایسه جذب دوکسوروبیسین به کمک زیست‌نانوکامپوزیت با سلولوز و سلولوز مغناطیسی.

Table 8. Comparison of doxorubicin adsorption by bionanocomposite with cellulose and magnetic cellulose.

Adsorbent	Adsorption (%)
Cellulose	56.24
Cellulose@ Fe_3O_4	77.69
Cellulose@ $Fe_3O_4/Al-MOF$	88.17

اندازه‌گیری pH نقطه صفر بار (pH_{ZPC})

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، pH_{ZPC} دوکسوروبیسین و سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ به ترتیب ۶/۳۳ و ۴/۶۶ است. مقدار بهینه برای pH اولیه ۶ است که در این pH سطح دوکسوروبیسین دارای بار مثبت و سطح سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ دارای بار منفی بوده که به برهم‌کنش الکتروستاتیکی میان موقعیت‌های منفی روی سطح جاذب و

نتیجه گیری

در این پژوهش، سلولوز از پوسته ذرت استخراج و با نانوذرات آهن اکسید مغناطیسی شد، سپس با چارچوب فلز-آلی به منظور افزایش سطح ویژه اصلاح شد و جاذب سنتز شده به منظور حذف دوکسورویسین از محلول‌های آبی بررسی شد. ویژگی‌های زیست‌نانوکامپوزیت سنتز شده با آزمون‌های SEM، XRD، VSM، FTIR و EDS ارزیابی شد. در این راستا پارامترهایی که در جذب حداکثری دوکسورویسین به کمک زیست‌نانوکامپوزیت مؤثر هستند (pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب)، انتخاب شده و با روش آماری تاگوجی بهینه شدند و مقدار بهینه پارامترها (S=2 g/L، t=80 min، C=20 ppm و pH=6) به دست آمد که در حالت بهینه به کمک جاذب حذف 88٪ از داروی دوکسورویسین حاصل شد. به منظور ارزیابی رفتار تعادلی فرایند جذب دوکسورویسین، مدل‌های هم‌دمای Langmuir و Freundlich به کار گرفته شدند. نتایج نشان داد، مدل Langmuir در مقایسه با مدل دیگر قابلیت بیشتری در توصیف رفتار تعادلی فرایند جذب دارد. مقدار R_L و $1/n$ در محدوده 0 تا 1 حاکی از مطلوب بودن و فیزیکی بودن نوع فرایند جذب است. همچنین در فرایند جذب، سطوح ناهمگن در مقایسه با سطوح همگن موثرترند که هر چقدر $1/n$ به صفر نزدیک‌تر باشد، سطح ناهمگن‌تر است. از طرفی نتایج مطالعه مدل‌های سینتیکی نشان داد، فرایند جذب داروی دوکسورویسین از محلول‌های آبی به کمک جاذب از مدل سینتیک شبه‌مرتب اول پیروی می‌کند. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شد که مقدار منفی تعیین شده برای آنتالپی و انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد، فرایند جذب با استفاده از جاذب نام‌برده گرماده و خودبه‌خودی است. نتایج مطالعه جذب-واجذب داروی دوکسورویسین با جاذب نشان داد، جاذب نام‌برده قابلیت جذب داروی دوکسورویسین تا هفت مرحله را داشته که از این لحاظ قابلیت‌های اقتصادی زیادی در کاربردهای صنعتی دارد.

88٪ در چرخه اول به 79٪ در چرخه آخر کاهش یافت. بنابراین سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ می‌تواند برای جذب دوکسورویسین از محلول‌های آبی بدون کاهش محسوس ظرفیت جذب استفاده شود و عملکرد و قابلیت‌های اقتصادی زیادی دارد. کاهش 9٪ مقدار جذب پس از هفت چرخه می‌تواند به علت پُردن تدریجی موقعیت‌های فعال روی سطح جاذب باشد [45]. همچنین، برای بررسی پایداری جاذب پس از هفت چرخه جذب-واجذب، دوباره از آزمون FTIR استفاده شد (شکل 11). بررسی طیف FTIR و مقایسه آن با طیف قبلی نشان‌دهنده نبود تغییری در پیک‌ها و پایداری جاذب استفاده شده است.

بررسی کارایی زیست‌نانوکامپوزیت در مقایسه با سلولوز و سلولوز مغناطیسی

به منظور نشان‌دادن کارایی اصلاح سلولوز مغناطیسی با چارچوب فلز-آلی آلومینیم، مقدار جذب دوکسورویسین با سلولوز و سلولوز مغناطیسی در شرایط بهینه به دست آمد. طبق نتایج در جدول 8، با افزایش سطح ویژه در زیست‌نانوکامپوزیت مقدار جذب نیز نسبت به سلولوز و سلولوز مغناطیسی افزایش یافته است که نشان از کارایی زیست‌نانوکامپوزیت دارد.

بررسی اثر جذب سایر داروها به کمک جاذب مطالعه شده

به منظور بررسی کارایی جاذب سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ در حذف سایر آنتی‌بیوتیک‌ها، مقدار حذف سه داروی دیگر در شرایط بهینه به دست آمد.

مقایسه جاذب مطالعه شده با سایر جاذب‌های گزارش شده

کارایی جاذب سلولوز- $Fe_3O_4/Al-MOF$ نسبت به سایر جاذب‌های استفاده شده در حذف داروی دوکسورویسین مطالعه شد. همان‌طور که در جدول 10 نشان داده شده است، جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌های گزارش شده از ظرفیت جذب بهتری برخوردار است.

مراجع

- Singh J., Yadav P., Pal A.K., and Mishra V., Water Pollutants: Origin and Status, In *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*, Springer Singapore, 5-20, 2020.
- Bhadra B.N., Ahmed I., Kim S., and Jung S.H., Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon, *Chem. Eng. J.*, **314**, 50-58, 2017.
- Hasan Z., Jeon J., and Jung S.H., Adsorptive Removal of Naproxen and Clofibric Acid from Water Using Metal-Organic Frameworks, *J. Hazard. Mater.*, **209**, 151-157, 2012.
- Song J.Y. and Jung S.H., Adsorption of Pharmaceuticals and Personal Care Products Over Metal-Organic Frameworks

- Functionalized with Hydroxyl Groups: Quantitative Analyses of H-bonding in Adsorption, *Chem. Eng. J.*, **322**, 366-374, 2017.
5. Hasan Z., Choi E.-J., and Jhung S.H., Adsorption of Naproxen and Clofibrac Acid Over a Metal–Organic Framework MIL-101 Functionalized with Acidic and Basic Groups, *Chem. Eng. J.*, **219**, 537-544, 2013.
 6. Reynel-Avila H.E., Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., and Silvestre-Albero J., Assessment of Naproxen Adsorption on Bone Char in Aqueous Solutions Using Batch and Fixed-Bed Processes, *J. Molecul. Liq.*, **209**, 187-195, 2015.
 7. Althumayri K., Guesmi A., Abd El-Fattah W., Khezami L., Soltani T., Hamadi N.B., and Shahat A., Effective Adsorption and Removal of Doxorubicin from Aqueous Solutions Using Mesoporous Silica Nanospheres: Box–Behnken Design Optimization and Adsorption Performance Evaluation, *ACS Omega*, **8**, 14144-14159, 2023.
 8. Karimzadeh S., Safaei B., and Jen T.-C., Theoretical Investigation of Adsorption Mechanism of Doxorubicin Anticancer Drug on the Pristine and Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube Surface as a Drug Delivery Vehicle: A DFT Study, *J. Molecul. Liq.*, **322**, 114890, 2021.
 9. Vosoughi F., Habibi-Yangjeh A., Asadzadeh-Khaneghah S., Ghosh S., and Maiyalagan T., Novel Ternary g-C₃N₄ Nanosheet/Ag₂MoO₄/AgI Photocatalysts: Impressive Photocatalysts for Removal of Various Contaminants, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **403**, 112871, 2020.
 10. Azhar M.R., Abid H.R., Sun H., Periasamy V., Tade M.O., and Wang S., Excellent performance of Copper Based Metal Organic Framework in Adsorptive Removal of Toxic Sulfonamide Antibiotics from Wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, **478**, 344-352, 2016.
 11. Alizadeh M., Jalilnejad E., and Rafiee R., Application of Hydrogels in Adsorptive Removal of Aqueous Pollutants, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 499-518, 2019.
 12. Carino I.S., Pasqua L., Testa F., Aiello R., Puoci F., Iemma F., and Picci N., Silica-Based Mesoporous Materials as Drug Delivery System for Methotrexate Release, *Drug Deliv.*, **14**, 491-495, 2007.
 13. Aghajanzadeh M., Zamani M., Molavi H., Khieri Manjili H., Danafar H., and Shojaei A., Preparation of Metal–Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **28**, 177-186, 2018.
 14. Zamani M., Aghajanzadeh M., Molavi H., Danafar H., and Shojaei A., Thermally Oxidized Nanodiamond: An Effective Sorbent for Separation of Methotrexate from Aqueous Media: Synthesis, Characterization, In Vivo and In Vitro Biocompatibility Study, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **29**, 701-709, 2019.
 15. Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M., and Blánquez P., Removal of Pharmaceutical Compounds by Activated Carbon Prepared from Agricultural By-Product, *Chem. Eng. J.*, **211**, 310-317, 2012.
 16. Molavi H., Moghimi H., and Taheri R.A., Zr-Based MOFs with High Drug Loading for Adsorption Removal of Anti-Cancer Drugs: A Potential Drug Storage, *Appl. Organomet. Chem.*, **34**, e5549, 2020.
 17. Francesca P., Sara M., and Luigi T., New Biosorbent Materials for Heavy Metal Removal: Product Development Guided by Active Site Characterization, *Water Res.*, **42**, 2953-2962, 2008.
 18. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., and Bohn A., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3358-3393, 2005.
 19. Börjesson M. and Westman G., Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification, and Properties, In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*, InTech, 2015.
 20. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., and Youngblood J., Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3941-3994, 2011.
 21. Yang X., Han F., Xu C., Jiang S., Huang L., Liu L., and Xia Z., Effects of Preparation Methods on the Morphology and Properties of Nanocellulose (NC) Extracted from Corn Husk, *Indust. Crops Product.*, **109**, 241-247, 2017.
 22. Polshettiwar V., Baruwati B., and Varma R.S., Nanoparticle-Supported and Magnetically Recoverable Nickel Catalyst: A Robust and Economic Hydrogenation and Transfer Hydrogenation Protocol, *Green Chem.*, **11**, 127-131, 2009.
 23. Aghayi-Anaraki M. and Safarifar V., Fe₃O₄@MOF Magnetic Nanocomposites: Synthesis and Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 1916-1937, 2020.
 24. Kuppler R.J., Potential Applications of Metal–Organic Frameworks, *Coordination Chem. Rev.*, **253**, 3042-3066, 2009.
 25. Liu R., Chi L., Wang X., Wang Y., Sui Y., Xie T., and Arandiyani H., Effective and Selective Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution via Trivalent-Metals-Based Amino-MIL-101 MOFs, *Chem. Eng. J.*, **357**, 159-168, 2019.

26. Serra-Crespo P., Ramos-Fernandez E.V., Gascon J., and Kaptejin F., Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101 (Al): Separation and Catalytic Properties, *Chem. Mater.*, **23**, 2565-2572, 2011.
27. Bezerra R.D., Silva M.M., Morais A.I., Santos M.R., Airoidi C., and Silva Filho E.C., Natural Cellulose for Ranitidine Drug Removal from Aqueous Solutions, *J. Env. Chem. Eng.*, **2**, 605-611, 2014.
28. Li Y., Wang Y., He L., Meng L., Lu H., and Li X., Preparation of Poly(4-vinylpyridine)-Functionalized Magnetic Al-MOF for the Removal of Naproxen from Aqueous Solution, *J. Hazard. Mater.*, **383**, 121144, 2020.
29. Yu L., Luo Z.F., Zhang Y.Y., Wu S.C., Yang C., and Cheng J.H., Contrastive Removal of Oxytetracycline and Chlortetracycline from Aqueous Solution on Al-MOF/GO Granules, *Env. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 3685-3696, 2019.
30. Fu H., Wang R., Xu Q., Laipan M., Tang C., Zhang W., and Ling L., Facile Construction of Fe/Pd-Doped Graphite Carbon Nitride for Effective Removal of Doxorubicin: Performance, Mechanism and Degradation Pathways, *Appl. Catal. B: Env.*, **299**, 120686, 2021.
31. El-Metwaly M.N., Katouah A.H., El-Desouky M., El-Binary A., and El-Binary M., Fabricating of Fe₃O₄@Ag-MOF Nanocomposite and Evaluating Its Adsorption Activity for Removal of Doxorubicin, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **57**, 1099-1115, 2022.
33. Kampeerappun P., Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk, *J. Metal., Mater. Mineral.*, **25**, 2015.
33. Alterary S.S. and AlKhamees A., Synthesis, Surface Modification, and Characterization of Fe₃O₄@SiO₂ Core@Shell Nanostructure, *Green Processing and Synth.*, **10**, 384-391, 2021.
34. Wang Y., He L., Li Y., Jing L., Wang J., and Li X., Ag NPs Supported on the Magnetic Al-MOF/PDA as Nanocatalyst for the Removal of Organic Pollutants in Water, *J. Alloys and Compounds*, **828**, 154340, 2020.
35. Boruah P.K., Borah D.J., Handique J., Sharma P., Sengupta P., and Das M.R., Facile Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanopowder and Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Methyl Blue Adsorption: A Comparative Study, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 1974-1985, 2015.
36. Abd El Salam H., Bio-Sustainable Alternatives Synthesis of Nanoporous Activated Carbon@Al-MOF for the Adsorption of Hazardous Organic Dyes from Wastewater, *Water Air Soil Pollut.*, **234**, 567, 2023.
37. Chang Z., Gong X., Zeng L., Zhu Y., and Qi X., Magnetic Functionalized Zr-Based Mofs for Effective Adsorption of Au(III) from Aqueous Solution and Mechanism Study, *SSRN J.*, 2022.
38. Riyanti F., Hasanudin H., Rachmat A., Purwaningrum W., and Hariani P.L., Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Congo Red Dyes from Aqueous Solutions by Bentonite-Fe₃O₄ Magnetic, *Commun. Sci. Technol.*, **8**, 1-9, 2023.
39. Huang Y., Meng F., Liu R., Yu Y., and Yu W., Morphology and Supramolecular Structure Characterization of Cellulose Isolated from Heat-Treated Moso Bamboo, *Cellulose*, **26**, 7067-7078, 2019.
40. Wei Y., Han B., Hu X., Lin Y., Wang X., and Deng X., Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Magnetic Properties, *Procedia Eng.*, **27**, 632-637, 2012.
41. Nakajima D., Kikuchi T., Yoshioka T., Matsushima H., Ueda M., Suzuki R.O., and Natsui S., A Superhydrophilic Aluminum Surface with Fast Water Evaporation Based on Anodic Alumina Bundle Structures via Anodizing in Pyrophosphoric Acid, *Materials*, **12**, 3497, 2019.
42. Yu Q., Wu P., Xu P., Li L., Liu T., and Zhao L., Synthesis of Cellulose/Titanium Dioxide Hybrids in Supercritical Carbon Dioxide, *Green Chem.*, **10**, 1061-1067, 2008.
43. Harrache Z., Abbas M., Aksil T., and Trari M., Thermodynamic and Kinetics Studies on Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Activated Carbon, *Microchem. J.*, **144**, 180-189, 2019.
44. Mohseni-Bandpi A., Al-Musawi T.J., Ghahramani E., Zarabi M., Mohebi S., and Vahed S.A., Improvement of Zeolite Adsorption Capacity for Cephalexin by Coating with Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles, *J. Molecul. Liq.*, **218**, 615-624, 2016.
45. Huang W. and Liu Z.M., Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from Aqueous Solution by Biosurfactant-Producing Bacteria: Isotherm Kinetic Characteristic and Mechanism Studies, *Colloids Surf., B: Biointerfaces*, **105**, 113-119, 2013.
46. Cai W., Guo M., Weng X., Zhang W., and Chen Z., Adsorption of Doxorubicin Hydrochloride on Glutaric Anhydride Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Magnetic Nanoparticles, *Mater. Sci. Eng., C*, **98**, 65-73, 2019.
47. Roik N.V., Belyakova L.A., and Dziuzko M.O., Adsorption of Antitumor Antibiotic Doxorubicin on MCM-41-Type Silica Surface, *Adsorp. Sci. Technol.*, **35**, 86-101, 2017.

48. Weng X., Chen W., Cai W., Owens G., and Chen Z., Synthesis of Ferroferric Oxide@ Silicon Dioxide/Cobalt-Based Zeolitic Imidazole Frameworks for the Removal of Doxorubicin Hydrochloride from Wastewater, *J. Colloid and Interface Sci.*, **62**, 108-120, 2022.
49. Miao J., Zhang F., Takieddin M., Mousa S., and Linhardt R.J., Adsorption of Doxorubicin on Poly(methyl methacrylate)-Chitosan-Heparin-Coated Activated Carbon Beads, *Langmuir*, **28**, 4396-4403, 2012.
50. Rad L.R., Irani M., and Anbia M., Membrane Filtration and Adsorption of Doxorubicin Hydrochloride and Fluoxetine Hydrochloride from Water Using Polysulfone/MIL-125-NH₂ (Ti) Nanofibrous Membranes, *J. Molecul. Liq.*, 125429, 2024.
51. Abasalta M., Asefnejad A., Khorasani M.T., Saadatabadi A.R., and Irani M., Adsorption and Sustained Release of Doxorubicin from N-Carboxymethyl Chitosan/Polyvinyl Alcohol/Poly(ϵ -caprolactone) Composite and Core-Shell Nanofibers, *J. Drug Delivery Sci. Technol.*, **67**, 102937, 2022.
52. Olusegun S.J., Rodrigues G.L., Tiwari S., Krajewski M., Mohallem N.D., Sobczak K., Donten M., and Krysinski P., Removal of Doxorubicin Hydrochloride and Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Spray-Dried Niobium Oxide Coated with Chitosan-Activated Carbon: Experimental and DFT Calculations, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **266**, 131158, 2024.
53. Weng X., Ma L., Guo M., Su Y., Dharmarajan R., and Chen Z., Removal of Doxorubicin Hydrochloride Using Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Euphorbia Cochinchinensis Extract, *Chem. Eng. J.*, **353**, 482-489, 2018.